

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1998年10月30日

出 顯 番 号 Application Number:

平成10年特許顯第310445号

出 顧 人 Applicant (s):

イビデン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



Best Available Copy

特平10-310445

【書類名】

特許願

【整理番号】

H100GAD020

【提出日】

平成10年10月30日

【あて先】

特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】

H05K 3/00

【発明の名称】

多層プリント配線板およびその製造方法

【請求項の数】

5

【発明者】

【住所又は居所】

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】

王 東冬

【発明者】

【住所又は居所】

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】

浅井 元雄

【発明者】

【住所又は居所】

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】

島田 憲一

【特許出願人】

【識別番号】

000000158

【氏名又は名称】

イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】

小川 順三

【電話番号】

03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】

100077126

【郵便番号】 104

【弁理士】

中村 盛夫 【氏名又は名称】



【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂基板の両面に、スルーホールを介して互いに接続された下層導体回路が形成され、それらの下層導体回路上にはそれぞれ層間樹脂絶縁層が設けられ、さらにその層間樹脂絶縁層上にはそれぞれ上層導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、

前記下層導体回路は、その表面の少なくとも1部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く),AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属によって構成された金属層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 前記金属層は、A1、Fe、W、Mo、Sn、Ni, Co、Cr、Tiおよび 貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属にて構成されていることを特 徴とする請求項1に記載の多層プリント配線板。

【請求項3】 前記層間樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または 熱可塑型ポリオレフィン樹脂のいずれかにて構成されていることを特徴とする請 求項1に記載の多層プリント配線板。

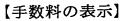
【請求項4】 前記層間樹脂絶縁層は、その表面は平均粗さRaが1μm以下の平坦面であることを特徴とする請求項1に記載の多層プリント配線板。

【請求項5】 樹脂基板の両面にそれぞれ導体層を形成し、それぞれの導体層上には配線すべきパターンに応じためっきレジストを設けたのち、非めっきレジスト部分にめっき膜を形成し、その後前記めっきレジストを除去すると共に、該めっきレジスト下の導体層をエッチング処理によって除去して下層導体回路を形成し、そしてその下層導体回路上に形成した層間樹脂絶縁層を介して上層導体回路を形成することにより、多層プリント配線板を製造する方法において、

前記非めっきレジスト部分にめっき膜を形成してから、そのめっき膜表面の少なくとも1部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属にて構成される金属層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法

Best Available Copy

特平10-310445



【予納台帳番号】 011947

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

【物件名】

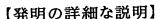
図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂基板を用いた多層プリント配線板に関し、特に、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性に優れ、ファインパターンを形成しやすく、高周波数帯域での信号伝搬性、はんだ耐熱性に優れ、さらには基板の反りや耐クラック特性にも優れる多層プリント配線板とその製造方法についての提案である。

[0002]

【従来の技術】

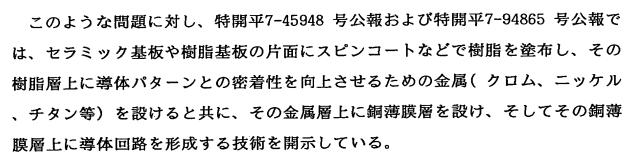
近年、パッケージ基板の分野では、信号の高周波数化に伴い、低誘電率、低誘電正接であることが求められており、このことに対応して基板の材料が従来型の セラミックスから樹脂へと変わりつつあるのが実情である。

[0003]

このような背景の下で、樹脂基板を用いたプリント配線板が開発されてきた。 例えば、特公平4-55555 号公報では、回路形成がされたガラスエポキシ基板に エポキシアクリレートを層間樹脂絶縁層として採用し、フォトリソグラフィーに よりバイアホール用開口を設け、その開口内壁面を粗化し、その後、めっきレジ ストを設けてから無電解めっきを施すことにより、導体回路およびバイアホール を形成する方法を開示している。

しかしながら、エポキシアクリレートなどの樹脂からなる層間樹脂絶縁層は、 金属である導体回路との密着性が悪いため、その絶縁層表面ならびに導体回路の いずれか少なくとも一方の表面を必ず粗化しなければならない。ところが、この ことは、高周波数の信号を伝搬させた場合、信号は表皮効果により粗化された導 体回路表面部分のみを伝搬するようになる。そのために、表面の凹凸によって信 号にノイズが生じてしまうという問題があった。この問題は、セラミック基板に 比べて高周波数の信号を伝搬できる低誘電率および低誘電正接をもつ樹脂基板を 使用する場合に、特に顕著であった。

[0004]



[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの従来技術は、あくまでも基板の片面のみに樹脂および 導体パターンを形成する技術である。このため、もしこれらの従来技術を樹脂基 板にそのまま採用すると、ヒートサイクル時などに基板に反りが生じてしまい、 導体回路と樹脂絶縁層との界面近傍でクラックが発生するという問題があった。

本発明は、多層プリント配線板用の樹脂基板が抱える上述した問題を解消する ためになされたものであり、その主たる目的は、層間樹脂絶縁層と導体回路との 密着性に優れ、ファインパターンを形成しやすく、高周波数帯域での信号伝搬性 、はんだ耐熱性に優れ、さらには基板の反りや耐クラック特性にも優れる多層プ リント配線板とその製造方法を提供することにある。

[0007]

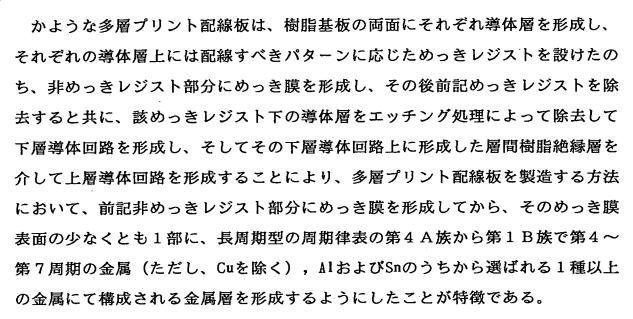
[0006]

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨 構成とする本発明に想到した。すなわち、本発明は、

樹脂基板の両面に、スルーホールを介して互いに接続される下層導体回路が形成され、それらの下層導体回路上にはそれぞれ層間樹脂絶縁層が設けられ、さらにその層間樹脂絶縁層上にはそれぞれ上層導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記下層導体回路は、その表面の少なくとも1部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属によって構成された金属層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

[0008]



[0009]

本発明において、前記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni, Co、Cr、Tiおよび 貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属(合金を含めて言う)にて構 成されていることが好ましい。

また、前記層間樹脂絶縁層は、その表面は平均粗さ(Ra)表示で1 μ m以下の平 坦面になっていること、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または融点 200℃以上の熱 可塑型ポリオレフィン樹脂からなること、およびその表面が密着性を上げるため にプラズマ処理またはコロナ放電処理されていること、が好ましい。

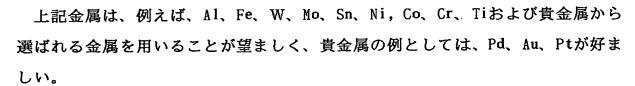
[0010]

なお、出願人は先に、特開平7-147483号として、セラミック基板や樹脂基板の片面に樹脂をスピンコートなどで塗布形成し、その樹脂層上に導体回路を形成し、この導体回路上にNi層等を形成する技術を提案したが、基板の片面にのみ樹脂層等を形成する技術であり、本発明とは異なるものである。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明にかかる多層プリント配線板は、樹脂基板の両面に形成した下層導体回路表面に、少なくともその一部に長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(但し、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成された金属層が形成されている点に特徴がある。



[0012]

上記金属は、いずれも層間絶縁用樹脂との密着性に優れるものである。そのため、樹脂基板に反りが発生した場合でも導体回路と層間絶縁樹脂とが剥離しないという性質がある。しかも、樹脂基板の両面に対し、対称的にこのような構造が形成されるため、該基板のそり量そのものも小さくなり、それ故にヒートサイクル時でも導体回路と層間絶縁樹脂との界面近傍に発生するクラックを防止できるのである。

さらに、これらの金属による金属層を形成すると、導体回路表面には粗化層を 設けなくとも、上層導体回路との必要な密着性を確保することができ、その結果 、高周波帯域の信号を伝搬させても伝搬遅延が生じないという効果を奏する。

なお、導体回路をエッチングにより形成する場合には、前述した金属層は、エッチングレジストとして作用し、ファインパターンの形成に寄与する。

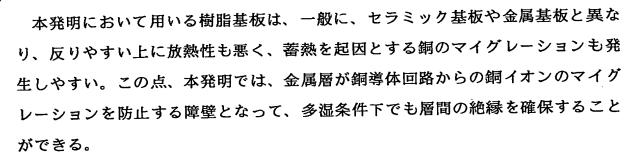
[0013]

なお、上記金属層の厚みは、 $0.02\,\mu\,\mathrm{m}\sim0.2\,\mu\,\mathrm{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.02\,\mu\,\mathrm{m}$ 以上の厚さとすることにより、層間樹脂絶縁層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\,\mu\,\mathrm{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間の金属層を容易にエッチング除去できるからである。

[0014]

前記金属層上にはさらに、必要に応じて別の種類の金属層を形成してもよい。 たとえば、層間樹脂絶縁層上にニッケル層を形成し、その上に銅層をもうけるこ とにより、導体回路を形成する際のめっきの未析出を防止することができる。な お、これらの金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、C VDなどの方法によって形成する。

[0015]



[0016]

本発明における上記層間樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成することが望ましい。

熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトアジン樹脂などから選ばれる1種以上を用いることが望ましい。

熱可塑性樹脂としては、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリスチレン(PS)、ポリエーテルスルフォン(PES)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)などのエンジニアリングプラスチックなどを用いることが望ましい。

[0017]

本発明においては、上記層間樹脂絶縁層としてとくに、下記①~④に示すよう な構造のポリオレフィン系樹脂を用いることが最も好ましい実施の形態である。

①. 下記構造式で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂。

【化1】

但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、 C 2~C 3の不飽和炭化水素、 オキシド基またはラクトン基である。

②. 下記構造式で示される繰り返し単位のうちの異なる2種類以上が共重合したものからなる樹脂。

【化2】

但し、nは、1~10000 Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、 C2~C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

③. 下記構造式で示される繰り返し単位を有し、その分子主鎖中には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノもしくはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂。

【化3】

但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、 C2~C3の不飽和炭化水素、 オキシド基またはラクトン基である。

④. 前記①,②,③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①,②,③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①,②,③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂。

なお、本発明で「樹脂」という場合は、いわゆる「ポリマー」および「オリゴ マー」を包括する概念である。

[0018]

以下に、上記①~④の樹脂についてさらに詳しく説明する。

a. 前記①~③の樹脂において、繰り返し単位中のXとして採用されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t - ブチル基から選ばれる少なくとも1種以上であることが望まし

Į١,

b. 前記繰り返し単位中のXとして採用される $C2\sim C3$ の不飽和炭化水素としては、 $CH_2=CH-$ 、 CH_3 CH=CH-、 $CH_2=C$ (CH_3) -、アセチレン基から選ばれる少なくとも1種以上であることが望ましい。

c. 前記繰り返し単位中のΧとして採用されるオキシド基としては、エポキシ基、プロポキシ基が望ましく、ラクトン基としては、βーラクトン基、γーラクトン基、δーラクトン基から選ばれる少なくとも1種以上であることが望ましい。

[0019]

また、繰り返し単位中のXとしてC2~C3の不飽和炭化水素、オキシド基、 ラクトン基、水酸基を採用する理由は、反応性が高く、これらの反応活性基を含 む樹脂 (この場合はオリゴマー) 同士を架橋しやすいからである。

さらに、nを1~10000 とする理由は、nが 10000を超えると溶剤不溶性となり、扱いにくくなるからである。

[0020]

前記③の樹脂において、分子主鎖中の二重結合構造としては、下記構造式で示される繰り返し単位と、 $-(CH=CH)_m$ ーまたは $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m$ ーの繰り返し単位が共重合したものがよい。ここで、mは $1\sim10000$ とする。

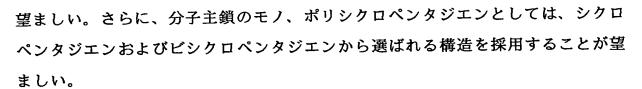
【化4】

但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、 C2~C3の不飽和炭化水素、 オキシド基またはラクトン基である。

[0021]

この樹脂③において、分子主鎖のオキシド構造としては、エポキシ構造がよい。また、分子主鎖のラクトン構造としては、β-ラクトン、γ-ラクトン構造が



[0022]

前記共重合は、繰り返し単位がABAB・・・のように交互共重合する場合、 繰り返し単位がABAABAAAB・・・のようにランダム共重合する場合、 あるいはAAAABBB・・・のようなブロック共重合する場合がある。

[0023]

次に、④の樹脂について説明する。この④の樹脂は、前記①,②,③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①,②,③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①,②,③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂である。

これらのうち、前記①,②,③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合する場合は、樹脂粉末を有機溶剤に溶解させるか、あるいは熱溶融させて混合する。

また、前記①,②,③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合も 樹脂粉末を有機溶剤に溶解させて混合する。この場合に混合する熱硬化性樹脂と しては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイ ミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン(BT)樹脂から選ばれる少なくとも1種 以上を用いることが望ましい。

さらに、前記①,②,③の群から選ばれる樹脂を互いに架橋させる場合は、C 2~C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基および分子主鎖中 の二重結合、オキシド構造、ラクトン構造を架橋のための結合手とする。

[0024]

なお、本発明で採用する熱硬化型ポリオレフィン樹脂の例としては、住友スリーエム製の商品名 1 5 9 2 などを用いることができる。また、融点 200℃以上の熱可塑型ポリオレフィン樹脂の例としては、三井化学製の商品名TPX(融点 2 40℃)や出光石油化学製の商品名SPS(融点 270℃)などを用いることができる。なお、TPXは、前記繰り返し単位におけるXがイソブチル基の樹脂であり、SPSは、当該Xがフェニル基でシンジオタクティック構造の樹脂である。



このようなポリオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性に優れるため、内層 導体回路表面を粗化する必要がないので、平坦な導体回路を形成することができ る。

また、このポリオレフィン系樹脂は、誘電率が3以下、誘電正接が0.05以下で エポキシ樹脂のそれよりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。しかも、 このポリオレフィン系樹脂は、耐熱性がエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、はん だ溶融温度でも導体回路の剥離がみられない。その上、破壊靱性値が大きいため 、ヒートサイクル時に導体回路と層間樹脂絶縁層との境界を起点とするクラック を発生することがない。

[0026]

次に、本発明の多層プリント配線板を製造する方法を多層プリント配線板の製造に適用した例について説明する。

(1)まず、樹脂基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

樹脂基板としては、無機繊維を含む樹脂基板を用いることが望ましく、たとえば、ガラス布エポキシ基板、ガラス布ポリイミド基板、ガラス布ビスマレイドートリアジン樹脂基板あるいはガラス布フッ素樹脂基板などのうちから選ばれるものが好適である。

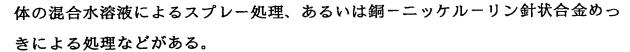
前記内層銅パターンの形成は、樹脂基板の両面に銅箔を張った銅張積層板をエッチングすることにより行う。そして、この基板にドリルで貫通孔を穿け、貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施して導体を付与したスルーホールを形成する。ここで、上記無電解めっきの方法としては、銅めっきがよい。なお、フッ素樹脂基板のように、めっきのつきまわりが悪い基板については、有機金属

ナトリウムからなる前処理液による処理、プラズマ処理などの表面改質を行う。

[0027]

次に、厚付けのために電解めっきを行う。この電解めっきとしては銅めっきが よい。

なお、スルーホール内壁および電解めっき膜表面を粗化処理して層間絶縁層面 としてもよい。粗化処理としては、黒化(酸化)-還元処理、有機酸と第二銅錯



また、必要に応じてスルーホール内に導電ペーストを充填し、この導電ペーストを覆う導体層を無電解めっきもしくは電解めっきにて形成することもできる。

[0028]

(2)前記(1) で作製した配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。

[0029]

(3)次に、この樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電気的接続を確保するための開口を設ける。この開口の穿設は、レーザ光や露光現像処理にて行う。このとき使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。そして、レーザ光にて孔穿けしたのちは、デスミア処理を行う。デスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、CF4と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

特に CF_4 と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸基やカルボニル基などの親水性基を導入することができ、後の CVD や PVD 処理がしやすいため、有利である。

[0030]

(4)前記(3) で開口を設けた樹脂絶縁層の表面に、第4A族から第1B族で第4 ~第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金 属からなる薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成する。

PVD法としては、スパッタリング、イオンビームスパタリングなどの蒸着法が有効である。また、CVD法としては、アリルシクロペンタジフェニルパラジウム、ジメチルゴールドアセチルアセテート、スズテトラメチルアクリロニトリル、ジコバルトオクタカルボニルアクリロニトリルなどの有機金属(MO)を供



給材料とするPE-CVD (Plasma Enhanced CVD)などが好適である。

[0031]

(5)次に、前記(4) で形成した金属層上に、次工程の無電解めっき膜と同種の金 属層をスパッタリングなどによって形成する。これは、無電解めっき膜との親和 性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けること が望ましい。

[0032]

(6)次に、前記(5)で形成した金属層上に必要に応じて無電解めっきを施す。

無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、

0.1~5μmがよい。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を 損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

この無電解めっきおよび/または前記の第4A族から第1B族で第4~第7周 期に属する金属(ただし、Cuを除く), Al, Snから選ばれる金属の少なくとも 1 種からなる薄い金属層が導体層となり、めっきリードとして機能する。

[0033]

(7)前記(6) で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処 理して形成される。

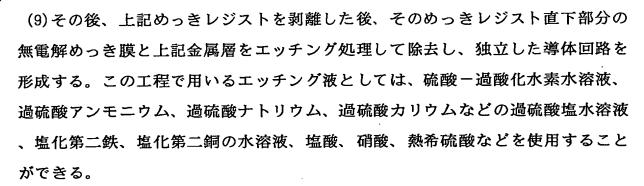
[0034]

(8)次に、(7) の処理を終えた無電解めっき膜上に第4A族から第1B族で第4 ~第7周期の金属(ただし、Cuを除く),Al,Snから選ばれる少なくとも1種の 金属からなる金属層を、上述しためっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成 する。

この工程での前記金属層の形成は、無電解めっき法によって形成することがと くに好ましい。

その後、前記無電解めっき膜および前記金属層をめっきリードとして、電気め っきを行い、導体回路の厚付け処理を行う。この処理における電気めっき膜の厚 みは、5~30μm程度がよい。

[0035]



なお、このエッチング処理においては、前記金属層が、エッチングレジストとして機能し、L/S=15/15 μm のような独立した導体回路の形成に役立つ。

[0036]

(10) さらに必要に応じて、上記導体回路の表面に、上掲の金属からなる厚みの薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法で形成し、さらに前記(2)~(9) の工程を繰り返すことにより多層化した両面プリント配線板を得る。

[0037]

なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を適用することもできる。このフルアディティブ法では、樹脂絶縁層表面にCVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を形成した後、感光性ドライフィルムをラミネートするか、または液状の感光性樹脂を塗布し、露光、現像処理してめっきレジストを設け、無電解めっきにて厚付けを行い、導体回路を形成する。または、樹脂絶縁層表面にめっきレジストを形成した後、CVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を設け、さらにめっきレジスト表面に付着したこの金属層を研磨などで除去するか、めっきレジストそのものを除去し、この金属層を触媒として無電解めっきを行い、導体回路を形成することもできる。

[0038]

【実施例】

(実施例1)

(1) コア基板としては、BT (ビズマレイミドトリアジン) 樹脂からなる厚さ 0 .8mmの基板 1 の両面に 18μ mの銅箔 2 がラミネートされているBTレジン銅張積層板 (三菱ガス化学製、商品名:HL830-0.8T12D) を用いた (図 1 (a) 参照)。



まず、この銅張積層板をドリル削孔して貫通孔を穿け(図1(b)参照)、次いでパラジウムースズコロイドを付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液で下記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に 0.7μmの無電解めっき膜を形成した。

[無電解めっき水溶液]

EDTA	150	g / 1
硫酸銅	20	g/l
нсно	30	ml/1
NaOH	40	g / 1
α、α'ービピリジル	80	mg/1
PEG	0.1	g / 1

[無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

[0039]

さらに、下記組成の電解めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚 $215 \mu m$ の電解銅めっき膜からなる内層導体回路 2 およびスルーホール 3 を形成した(図 1 (c) 参照)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸

180 g/l

硫酸銅

80 g/1

添加剤(アトテックジャパン製、商品名:カパラシドGL)

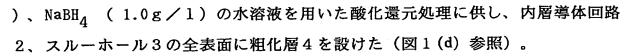
 $1 \quad ml / 1$

[電解めっき条件]

電流密度	1 A/d m^2
時間	30分
温度	室温

[0040]

(2) こうして内層導体回路(スルーホール3を含む)を形成した基板1を、水洗し、乾燥した後、酸化浴(黒化浴)として、NaOH($20\,\mathrm{g}/1$)、NaClO $_2$ ($50\,\mathrm{g}/1$)、Na $_3$ PO $_4$ ($15.0\,\mathrm{g}/1$)の水溶液を用い、還元浴として、NaOH($2.7\,\mathrm{g}/1$



[0041]

(3) 次に、銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた。そして、内層導体回路2上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した導電ペースト5を、#400のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した(図1(e)参照)。

[0042]

(4) 前記(3) で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ $0.6\,\mu$ mの無電解銅めっき膜 $6\,\epsilon$ 形成した(図 1 (f) 参照)。

[0043]

(5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15μmの電解銅めっき膜7を形成し(図2(a)参照)、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層(ふためっき層)10となる部分を形成した(図2(b)参照)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸

180 g/1

硫酸銅

80 g/1

添加剤(アトテックジャパン製、商品名:カパラシドGL)

 $1 \quad ml / 1$

〔電解めっき条件〕

電流密度

 $1 A/d m^2$

時間

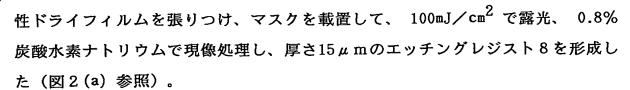
30分

温度

室温

[0044]

(6) 導体回路 9 および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光



(7) そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と 過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、めっきレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および導電ペースト5を 覆うスルーホール被覆導体層(以下、この導体層のことを単に「ふためっき層」 という。)10を形成した(図2(b)参照)。

[0045]

(8)次に、導体回路 9 およびふためっき層10の側面を含む全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ $2.5\,\mu$ mの粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ $0.3\,\mu$ mのSn層を設けた(図 2 (c) 参照、Sn層については図示しない)。

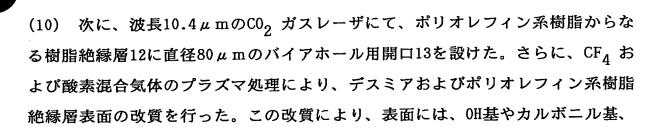
その形成方法は以下のようである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/1、硫酸ニッケル 0.6g/1、クエン酸15g/1、次亜リン酸ナトリウム29g/1、ホウ酸31g/1、界面活性剤(日信化学工業製、サーフィノール465) 0.1g/1の水溶液からなるpH=9の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9およびふためっき層10の全表面にCu−Ni−P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ 0.1 mol/1、チオ尿素 1.0 mol/1の水溶液を用い、温度50℃、pH=1.2 の条件でCu−Snの置換反応により、粗化層11の表面に、厚さ 0.3μmのSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

[0046]

(9)基板の両面に、厚さ 50μ mの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3 M 製、商品名: 1592)を温度 $50\sim180$ ℃まで昇温しながら圧力10kg/cm² で加熱プレスして積層し、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた(図2 (d) 参照)。

[0047]

COOH基などの親水性基が確認された(図2(e)参照)。



なお、酸素プラズマ処理条件は、電力 800W、 500mTorr、20分間である。 【0048】

(11) 次に、上記ポリオレフィン系樹脂絶縁層12の表面にNiをターゲットにして、気圧 0.6 Pa 、温度80℃、電力 200W、時間5分間の条件でスパッタリングを行い、Ni薄膜を形成した。このとき、形成されたNi金属層の厚さは 0.1 μ mであった。さらに、図3(a) に示すように、最下層のNi金属層上に、同様の条件にて厚さ 0.1 μ mの銅層をスパッタリングで形成した。なお、スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。

[0049]

(12) そして、前記(11)の処理を終えた基板に対して、前記(1)の無電解めっきを施し、厚さ 0.7μ mの無電解めっき膜14を形成した(図3 (a) 参照)。

[0050]

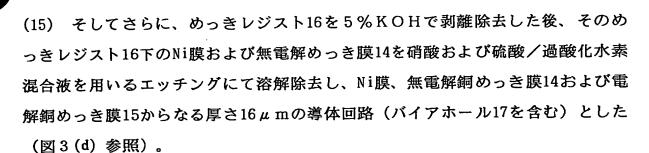
(13) 前記(12)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、 $100\,\mathrm{mJ}/\mathrm{cm}^2$ で露光、 0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\,\mu$ mのめっきレジスト16を設けた(図 3 (b) 参照)。

[0051]

(14) 前記(1) の電解めっきを施して、厚さ15μmの電解めっき膜15を形成し、 導体回路 9 部分の厚付け、およびバイアホール17部分のめっき充填を行った(図 3(c) 参照)。

さらに、塩化ニッケル30g/1、次亜リン酸ナトリウム10g/1、クエン酸ナトリウム10g/1の水溶液からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に1分間浸漬して、開口部に厚さ0.1 μ mのニッケルめっき層19を形成した。

[0052]



[0053]

(16) さらに、前記 (8) \sim (15)の工程を繰り返すことにより、多層プリント配線板を得た(図4(a)参照)。

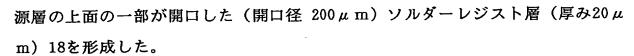
その後さらに、この多層プリント配線板の表面に(11)の条件でNi層を設けた。 【0054】

(17) 一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を 46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001)15.0g、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604)3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPE6A)1.5g、分散系消泡剤(サンノプコ社製、S-65)0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を0.2g加えて、粘度を25℃で2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、 DVL-B型) で 60rpmの場合はローターNo.4、6 rpm の場合はローターNo.3によった。

[0055]

- (18) 前記(16)で得られた多層プリント配線基板を、垂直に立てた状態でロール コーターの一対の塗布用ロール間に挟み、ソルダーレジスト組成物を20μmの厚 さで塗布した。
- (19) 次いで、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、1000mJ/cm² の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。さらに、80℃で1時間、 100℃で1時間、 120℃で1時間、 150℃で3時間の条件で加熱処理し、バイアホール、ランド、格子状の電



[0056]

- (20) 次に、その基板を、シアン化金カリウム2g/1、塩化アンモニウム75g/1、クエン酸ナトリウム50g/1、次亜リン酸ナトリウム10g/1の水溶液からなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケル層上に厚さ0.03μmの金めっき層20を形成した。
- (21) そして、ソルダーレジスト層18の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃でリフローすることによりはんだバンプ21を形成し、はんだバンプ21を有するプリント配線板を製造した(図4(b)参照)。

[0057]

(実施例2)

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、三井化学製のTPX(商品名)を使用し、実施例1と同じ酸素プラズマ条件にてデスミア処理し、次いで低圧水銀ランプにて紫外線を30~60秒照射して表面改質を行うことにより、〇H基およびカルボニル基を導入した。

本実施例ではさらに、Pdを、気圧 0.6Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 2 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層および導体回路表面に厚さ 0.1μmで付着させたこと以外は、実施例 1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

[0058]

(実施例3)

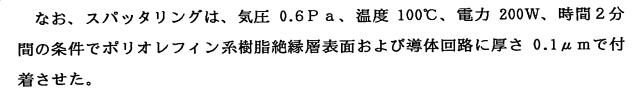
本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、出光石油化学製のSPS(商品名)を使用し、Tiを、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 5 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層および導体回路に厚さ 0.1 μ mで付着させたこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

[0059]

(実施例4)

本実施例は、NiにかえてCr、Sn、Mo、W、Feをスパッタリングしたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

特平10-31044 ≦



[0060]

(比較例1)

- (1) 本比較例は、層間樹脂絶縁層を構成するポリオレフィン系樹脂にかえて下記に示す方法で調製したクレゾールノボラック型アクリレートを使用し、後述する (2)~(10)の方法で導体回路を形成したこと以外は、実施例1と同様にして多層 プリント配線板を製造した。
- ①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を35重量部、感光性モノマー(東亜合成製、アロニックスM315)3.15重量部、消泡剤(サンノプコ製、S-65)0.5 重量部、NMPを3.6 重量部を攪拌混合した。
- ②. ポリエーテルスルフォン (PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーポール) の平均粒径 $1.0\,\mu$ mのものを 7.2重量部、平均粒径 $0.5\,\mu$ mのものを 3.09重量部を混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
- ③. イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤 (チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤 (日本化薬製、DETX-S) 0.2 重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

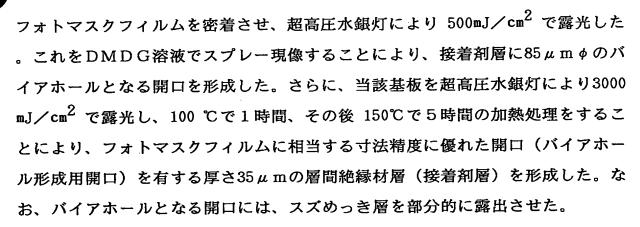
これらを混合して無電解めっき用接着剤を得た。

[0061]

(2)前記(1) で得た無電解めっき用接着剤を、実施例1の(1)~(8) で調製した 基板上にロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから60℃で30分の乾燥を行い、さらに無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから60℃で30分の乾燥を行い、厚さ40μmの接着剤層を形成した。

[0062]

(3)前記(2) で接着剤層を形成した基板の両面に、85 μ m φ の黒円が印刷された



[0063]

(4)露光した基板をDMTG (トリエチレングリジメチルエーテル)溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に 100μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて3000mJ/cm² で露光し、 100℃で1時間、その後 150℃で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れ、開口(バイアホール形成用開口)を有する厚さ50μmの接着剤層を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

[0064]

- (5)バイアホール形成用開口を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着 剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗 化し、その後、中和溶液(シプレイ社製)に浸漬してから水洗した。
- (6)粗面化処理(粗化深さ5μm)を行った基板に対し、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、接着剤層およびバイアホール用開口の表面に 触媒核を付与した。

[0065]

(7)以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬し、粗面全体に厚さ 0.6 μ mの無電解銅めっき膜を形成した。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面に凹凸が観察された。

[無電解めっき水溶液]

EDTA

150 g/1

硫酸銅

20 g/1

Best Available Copy

特平10-3104454

HCHO

30 ml/1

NaOH

40 g/1

α、α'ービピリジル

80 mg/1

PEG

 $0.1 \, \text{g} / 1$

[無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

[0066]

(8)市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜に張り付け、マスクを載置して、 $100~mJ/cm^2$ で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15~\mu$ mのめっきレジストを設けた。

(9)次いで、10~35℃の水で基板を水洗した後、以下の条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15μmの電解銅めっき膜を形成した。

[電解めっき水溶液]

硫酸銅

180 g/1

硫酸銅

80 g/1

添加剤(アトテックジャパン製、商品名:カパラシドGL)

1 ml/1

[電解めっき条件]

電流密度

 $1 A/d m^2$

時間

30分

温度

室温

[0067]

(10)そして、めっきレジストを5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジス

ト下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる厚さ15μmの導体回路(バイアホールを含む)を形成することにより、多層プリント配線板を得た(図5(a)参照)。

その後、実施例1と同様に処理して、はんだバンプを有するプリント配線板を 製造した(図5(b)参照)。 [0068]

(比較例2)

本比較例は、実施例1と同様であるが、ポリオレフィン系樹脂を片面にのみ積 層した。

[0069]

(参考例1)

基板として窒化アルミニウム基板を使用したこと以外は、比較例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

[0070]

(参考例2)

基板として銅板を使用したこと以外は、比較例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

[0.0.7.1]

このようにして製造した実施例、比較例および参考例にかかる多層プリント配 線板について、ピール強度を測定した。

さらに、配線板を-55℃~125 ℃で500サイクル試験した。

加えて、ICチップを実装した後、相対湿度 100%雰囲気下で、室温で1000時間 駆動した後のマイグレーションの有無を評価した。マイグレーションの有無は、 層間導通の有無で判断した。また、製造できる最小のL/S を調べ、これらの結果 を表1に示す。

[0072]



	ピール強度 (kg/cn)	マイグレーション	クラック	L/S (µm)
実施例1 (Ni) 実施例2 (Pd) 実施例3 (Ti) 実施例4-1 (Cr) 実施例4-2 (Sn) 実施例4-3 (Mo) 実施例4-4 (N)	2. 4 2. 0 1. 5 2. 0 2. 0 2. 0 1. 8	油油油油油油	無無無無無無無無	15/15 15/15 15/15 15/15 15/15 15/15 15/15
比較例 1 比較例 2 参考例 1 参考例 2	1. 0 2. 0 1. 0 1. 0	有 無 無 無	有有無無無	25/25 15/15 — —

[0073]

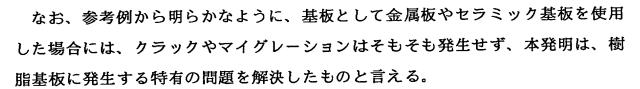
表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例にかかる配線板は、層間 樹脂絶縁層に粗化面を設けていないにもかかわらず、充分なピール強度が確保さ れていた。これに対し、比較例1の配線板は、粗化面を設けているにもかかわら ず、それのピール強度は1.0 kg/cmと低かった。

また、本発明の実施例にかかる配線板は、放熱性が悪いにも関わらず、Ni、Pdなどの金属により銅の拡散が抑制されているので、マイグレーションもなく 層間絶縁が確保されていた。

一方、比較例 2 から理解できるように、片面にのみポリオレフィン系樹脂層、Ni層および銅めっき層、銅めっき層のNi層を設けても、クラックを抑制することはできない。また、比較例 1 では、両面にビルドアップ層が形成されているが、クラックを抑制できない。

即ち、樹脂基板の両面にビルドアップ層が形成され、かつ、導体回路の表面に設けられた、周期律表の第IVa族から第Ib族で第4~第7周期の金属であって Cuを除いた金属から選ばれる少なくとも1種以上の金属層が形成されることにより、本発明の効果を奏することがわかる。

また、本発明では、L/S=15/15 μ m の微細な配線を形成することができる。 【0074】



[0075]

【発明の効果】

以上説明したように本発明の多層プリント配線板によれば、導体回路の密着強度を低下させることなく、導体回路を平坦化して高周波数帯域の信号伝搬性に優れるプリント配線板を提供することができる。また、クラックの発生を抑制して配線の信頼性を向上させることができる。さらには配線のファイン化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

 $(a)\sim (f)$ は、実施例 1 の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図2】

 $(a)\sim (e)$ は、実施例 1 の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図3】

 $(a)\sim (d)$ は、実施例 1 の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図4】

(a), (b) は、実施例1の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図5】

(a), (b) は、比較例 1 の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【符号の説明】

1 基板

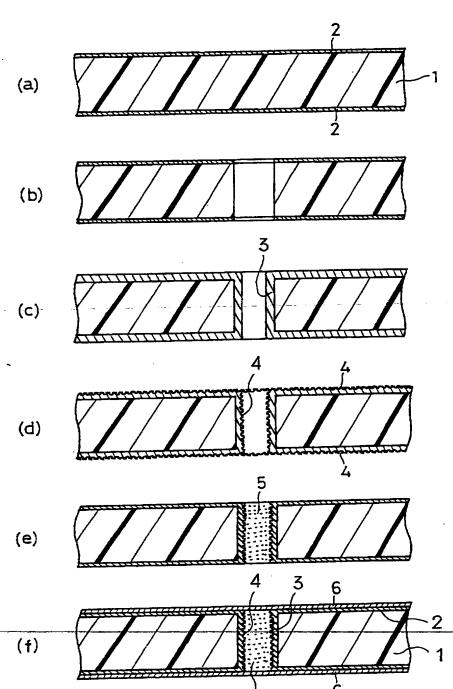


- 3 スルーホール
- 4,11 粗化層
- 5 樹脂充填材
- 6,14 無電解めっき膜
- 7,15 電解めっき膜
- 8 エッチングレジスト
- 9 導体回路
- 10 導体層(ふためっき層)
- 12 層間樹脂絶縁層
- 13 バイアホール用開口
- 16 めっきレジスト
- 17 バイアホール
- 18 ソルダーレジスト層
- 19 ニッケルめっき層
- 20 金めっき層
- 21 はんだバンプ (はんだ体)

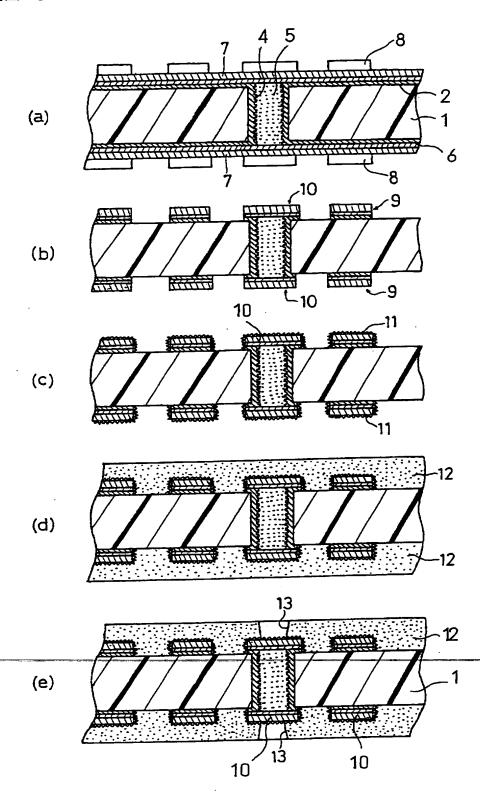


【書類名】 図面

【図1】

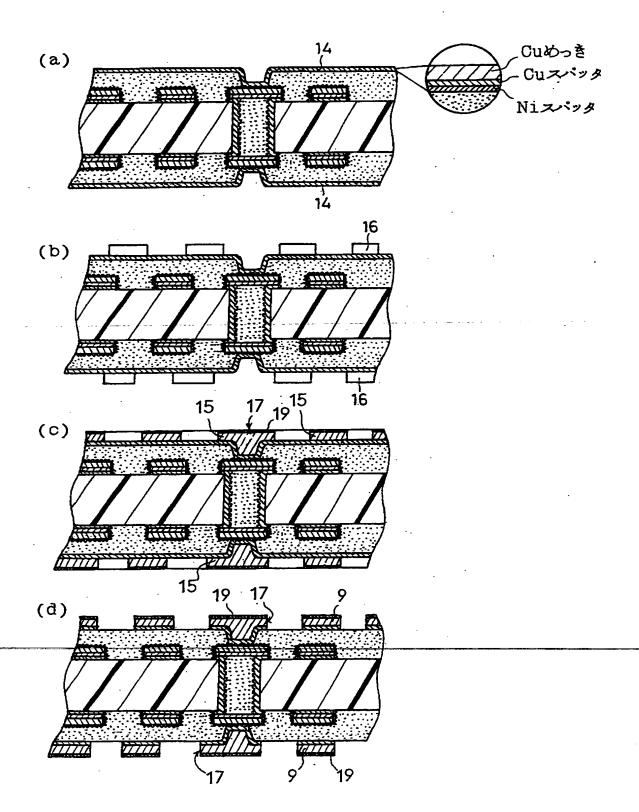




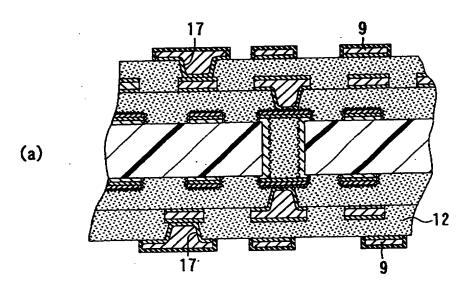


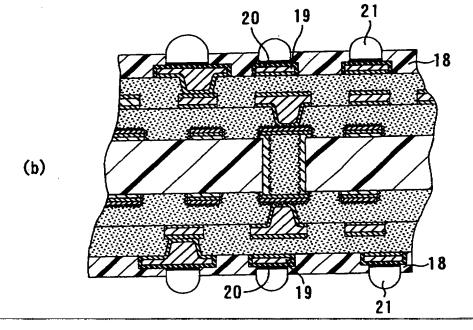


【図3】

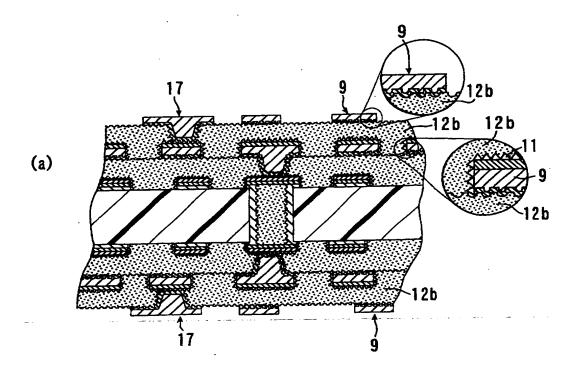


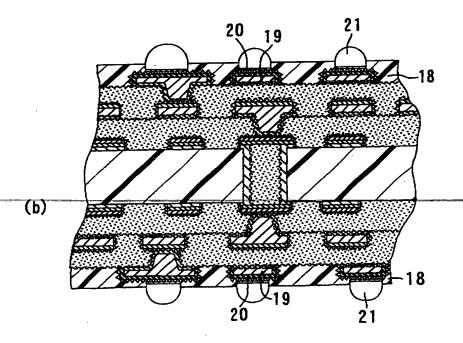












【書類名】

職権訂正データ

特許願 【訂正書類】

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

00000158 【識別番号】

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 【住所又は居所】

イビデン株式会社 【氏名又は名称】

【代理人】

申請人

【識別番号】 100080687

東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル 【住所又は居所】

5階 小川・中村特許事務所

【氏名又は名称】 小川 順三

【選任した代理人】

100077126 【識別番号】

東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル 【住所又は居所】

5階

中村 盛夫 【氏名又は名称】



【要約】

【課題】 層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性に優れ、ファインパターンを形成しやすく、高周波数帯域での信号伝搬性、はんだ耐熱性に優れ、さらには基板の反りや耐クラック特性にも優れる多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】 樹脂基板の両面に形成された下層導体回路は、その表面の少なくとも1部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く), AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属によって構成された金属層にて形成されている。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名

イビデン株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.